RESONANCE MAGNETIQUE

NUCLEAIRE

La spectroscopie en infra-rouge (IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie en ultra-violet (UV) et la spectrographie de masse ont acquis une grande importance en chimie et sont maintenant très largement utilisées par les chimistes organiciens. Ces techniques vont être discutées dans cet ouvrage surtout du point de vue de leur utilisation pour l'identification des composés organiques. Le présent chapitre traitera de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire qui se révèle être, de toutes les techniques dont dispose de nos jours le chimiste organicien pour étudier les structures moléculaires, celle qui est la plus féconde et la plus largement utilisée. La spectroscopie en infra-rouge sera traitée au chapitre 9, celle en ultra-violet au chapitre 31 et la spectrographie de masse au chapitre 32 (paragraphe 32.3). Dans ce même chapitre 32, la RMN sera discutée de façon plus détaillée et des exemples d'utilisation conjointe des renseignements provenant des différentes techniques spectrales seront donnés à l'occasion de résolutions de problèmes d'identification.

5.2 Orientation d'un noyau dans un champ magnétique externe

Tous les noyaux possèdent une *charge* et une *masse*. Ceux qui possèdent, soit un nombre de masse impair, soit un nombre atomique impair, possèdent également un spin, c'est-à-dire présentent un moment angulaire. Par exemple $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{13}_{6}C$, $^{14}_{7}N$, et $^{17}_{8}O$ possèdent un spin alors que $^{12}_{6}C$ et $^{16}_{8}O$ n'en ont pas. Tout noyau possédant un spin peut être étudié par RMN. Toutefois ce chapitre sera limité au cas du noyau $^{1}_{1}H$ (le proton) qui, en pratique, a fourni les informations les plus utiles.

Une charge en rotation, telle que le noyau $^{1}_{1}H$, produit un moment magnétique (μ) associé à un champ magnétique. *Un tel noyau peut être considéré comme analogue à un barreau aimanté.* Lorsqu'un champ magnétique extérieur (H_0) lui est appliqué, ce barreau aimanté tend à aligner son moment magnétique avec la direction du champ de la même manière que l'aiguille d'une boussole s'oriente dans le champ magnétique terrestre. Le nombre quantique de spin du noyau étant désigné par I, il existe $2I + 1$ orientations possibles du moment magnétique nucléaire par rapport au champ extérieur, auxquelles correspondent $2I + 1$ niveaux énergétiques du noyau.

Le proton $^{1}_{1}H$ possède un nombre quantique de spin de 1/2, ainsi il est susceptible de prendre $2 \times 1/2 + 1 = 2$ orientations possibles : soit parallèle

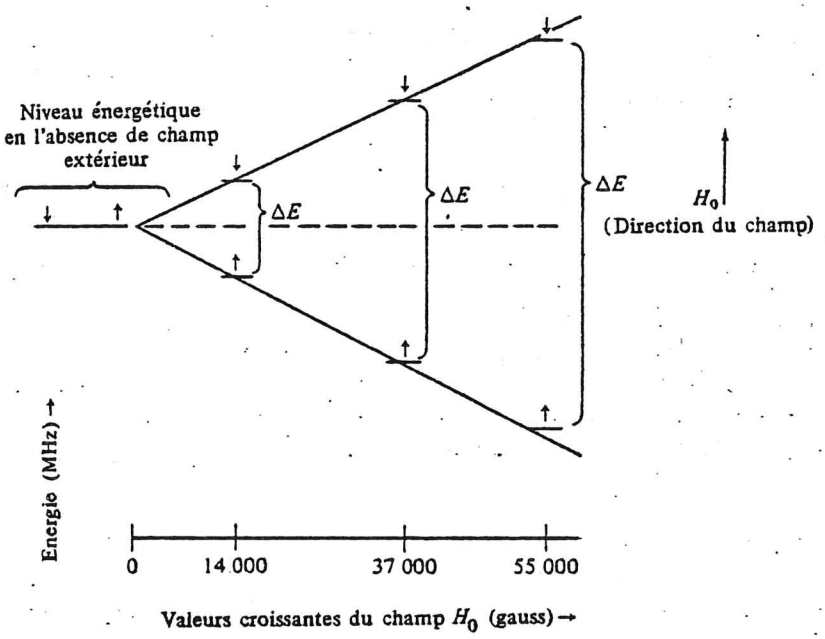
(↑), soit antiparallèle (↓), au champ magnétique externe. En l'absence de champ magnétique, chaque proton a la même énergie nucléaire de spin et les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Dans un champ magnétique, les spins des protons s'orientent soit parallèlement, soit antiparallèlement au champ et la différence d'énergie entre ces deux orientations est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique externe. On a :

$$\Delta E = kH_0 \tag{1}$$

avec $k = h\gamma/2\pi$, où ΔE est la différence d'énergie entre les orientations, γ le rapport magnétogyrique (qui est une constante pour un noyau donné), H_0 l'intensité du champ magnétique externe et h la constante de Planck. La figure 5.1 montre, dans le cas du noyau $^1_1$H, l'espacement entre les niveaux énergétiques (ΔE) en fonction de la valeur du champ appliqué (H_0). Le niveau énergétique inférieur correspond à un alignement parallèle (↑) et le niveau énergétique supérieur à un alignement antiparallèle (↓) au champ appliqué.

Figure 5.1

Séparation des niveaux énergétiques de spin en fonction du champ magnétique externe (H_0) dans le cas d'un noyau d'hydrogène.



Pour une valeur donnée du champ magnétique, le proton pourra passer d'un niveau énergétique à un autre par absorption ou émission d'un quatum d'énergie

$$\Delta E = h\nu \tag{2}$$

où ν est la fréquence de la radiation absorbée ou émise. En combinant les équations (1) et (2) il vient

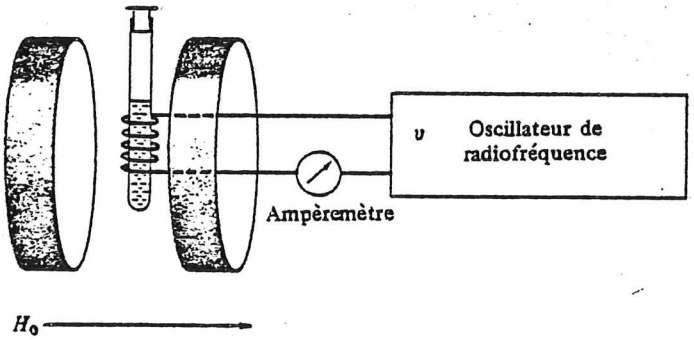
$$\nu = (\gamma/2\pi)\, H_0 \tag{3}$$

Cette relation montre que lorsque des protons sont placés dans un champ magnétique de valeur fixée, il existe une fréquence définie séparant les deux niveaux énergétiques. Pratiquement un champ d'environ 14 100 gauss nécessite pour la transition entre les orientations une fréquence de 60 MHz * (dans la région des radiofréquences du spectre électromagnétique). Dans un champ de 23 500 gauss, la fréquence nécessaire est de 100 MHz, et elle sera de 200 MHz

* Les unités Hz (hertz) et cycles par seconde sont identiques. Ainsi le mégahertz MHz vaut 10^6 cycles par seconde.

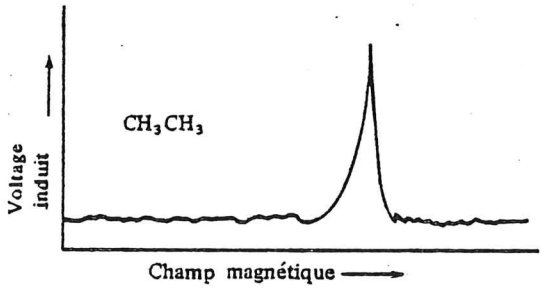
dans un champ de 47 000 gauss (fig. 5.1). Il est important de remarquer que 60 MHz correspondent à une très faible énergie ($6 \cdot 10^{-3}$ cal/mole) ce qui implique que le nombre de noyaux dans l'état de plus basse énergie ne sera que très légèrement supérieur à celui dans l'état excité.

Figure 5.2
Les éléments de base d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire.



Dans un spectromètre de résonance magnétique nucléaire, l'échantillon est placé dans le champ d'un électroaimant, et un champ de radiofréquence lui est appliqué en envoyant un courant dans une bobine entourant cet échantillon (fig. 5.2). On augmente lentement le champ magnétique H_0 et l'excitation ou « retournement » des noyaux d'une orientation à une autre est détectée sous forme d'un voltage induit provenant de l'absorption d'énergie du champ de radiofréquence. Un spectre de RMN (fig. 5.3) est l'enregistrement de ce voltage induit en fonction du balayage du champ magnétique. La surface d'un signal dépend du nombre total de noyaux qui ont subi le « retournement ».

Figure 5.3
Spectre de RMN de l'éthane.



L'énergie absorbée par un noyau peut être dissipée par « relaxation spin-spin » dans laquelle l'énergie de spin est transférée à un noyau voisin, ou par « relaxation spin-réseau » dans laquelle cette même énergie est convertie en chaleur. Les noyaux sont ainsi excités de l'état énergétique inférieur à l'état supérieur par le champ de radiofréquence, puis retombent spontanément au niveau inférieur, sont de nouveau excités et ainsi de suite.

5.3 Blindage des noyaux d'hydrogène

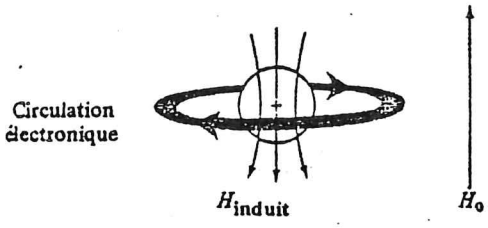
Si, pour une fréquence donnée, tous les noyaux d'hydrogène absorbaient l'énergie pour la même valeur du champ, la spectroscopie de RMN serait tout au plus une méthode d'analyse quantitative pour les protons. En réalité, elle est

beaucoup plus que cela. La valeur du champ nécessaire pour la résonance d'un proton donné dépend de son environnement immédiat, c'est-à-dire de la structure moléculaire. Il est ainsi possible de déduire des renseignements sur la structure moléculaire locale à partir de la valeur du champ de résonance.

Le champ magnétique extérieur induit une circulation d'électrons autour du proton dans un plan perpendiculaire à ce champ. En retour cette circulation de charges produit un champ magnétique induit au voisinage du noyau qui s'oppose le plus souvent au champ extérieur (fig. 5.4). On dit que les électrons entourant le proton *blindent* celui-ci si le champ induit s'oppose au champ externe, comme dans le cas de la figure 5.4. Dans un tel cas les électrons blindent le proton contre les effets du champ extérieur.

Figure 5.4

« Blindage » (H_{induit}) provoqué par des électrons circulant autour d'un noyau dans un plan perpendiculaire au champ extérieur H_0:



Inversement, on dit que les électrons déblindent le noyau si le champ induit augmente le champ extérieur. Les noyaux d'hydrogène dans différents environnements sont blindés ou déblindés de manière différente par ces circulations électroniques. Il en résulte qu'un proton sera soumis à un champ magnétique local effectif donné par l'équation (4) :

$$H_{effectif} = H_{externe} - H_{induit} \qquad (4)$$

Au cours du balayage du champ magnétique les protons ne résonnent pas tous pour la même valeur de ce champ, car leur valeur de résonance dépend de l'intensité du blindage, elle-même fonction de l'environnement chimique.

La figure 5.4 montre que la valeur du blindage dépend de la densité électronique entourant le noyau d'hydrogène. Par exemple, les protons dans l'iodure de méthyle CH_3I sont plus blindés que ceux du méthanol CH_3OH* car l'électronégativité de l'oxygène est plus élevée que celle de l'iode. L'effet inducteur attracteur de l'oxygène étant plus élevé que celui de l'iode, il réduit plus fortement la densité électronique au niveau du méthyle que ne le fait l'iode. Il sera donc possible, à partir du spectre de RMN d'un composé, de déterminer non seulement les nombres relatifs de protons de différentes catégories, mais également de connaître leur environnement.

5.4 Le déplacement chimique

Le phénomène de blindage exposé dans le paragraphe précédent doit être traduit quantitativement si l'on veut qu'il puisse être utilisé avec le maximum de profit. Puisque le blindage dépend de l'environnement chimique, les valeurs du champ nécessaires pour obtenir la résonance de différents protons sont *déplacées chimiquement* par rapport à une référence donnée. De coutume on utilise le tétraméthylsilane [TMS, $(CH_3)_4Si$] comme référence ; il est dissous

* Il est de coutume dans les publications relatives aux spectres de RMN de désigner les protons étudiés par des caractères gras.

dans la solution de l'échantillon et ainsi utilisé comme *référence interne*. Puisque tous les protons du TMS sont chimiquement équivalents, ce dernier ne présente qu'une seule fréquence d'absorption et du fait que le silicium est plus électropositif que les atomes rencontrés usuellement en chimie organique (C, N, O, P, S, halogènes) il n'y aura que fort peu de protons qui absorberont à fréquence aussi élevée que ceux du TMS. Le signal du TMS apparaîtra donc en marge du spectre sans se mélanger aux pics du corps étudié ce qui en fait un composé de référence idéal.

Le déplacement chimique d'un noyau d'hydrogène donné est la différence entre la valeur du champ de résonance de ce proton et la valeur du champ de résonance de la référence TMS. L'échelle *delta* (δ) très largement utilisée pour repérer les déplacements chimiques est définie comme suit : le déplacement chimique observé (en hertz, Hz) est divisé par la fréquence (en Hz) du spectromètre utilisé. δ est ainsi obtenu en parties par million (ppm) [Equation (5)] *.

$$\delta = \frac{\text{Déplacement observé (Hz)} \times 10^6}{\text{Fréquence du spectromètre (Hz)}} \text{ (en ppm)} \qquad (5)$$

L'échelle tau (τ) fut également très utilisée à une certaine époque ; les valeurs de τ peuvent être converties en unités δ en utilisant la relation suivante : $\delta = 10 - \tau$.

EXERCICE 5.1

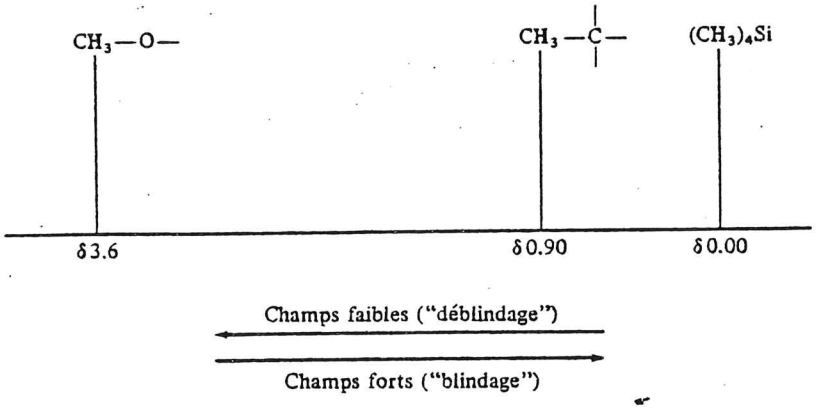
Si le déplacement chimique observé pour un proton est 200 Hz par rapport au TMS et la fréquence du spectromètre 60 MHz, quel est le déplacement chimique dans l'échelle δ ?

Le déplacement chimique d'un proton donné dans des conditions identiques (même solvant, même température, etc.) est une constante indépendante de la fréquence du spectromètre de RMN utilisé pour l'enregistrement du spectre. On attribue la valeur 0,000 au signal du TMS et les pics de l'échantillon étudié sont repérés en parties par million par rapport à ce signal.

Il a été mentionné plus haut que le signal de RMN d'un groupe méthyle n'apparaît pas toujours à la même place. La figure 5.5 montre le cas de groupes méthyles liés à l'oxygène, au carbone et au silicium.

Figure 5.5

Déplacements chimiques de groupes méthyles liés à différents hétéroatomes. Remarquer que le déplacement vers les *bas champs* correspond à des valeurs *croissantes de* δ.



* L'emploi de la notation ppm, très répandu dans les ouvrages de langue anglaise, est prohibé en français : on doit écrire 10^{-6} (N.d.T.).

Bien que tous les noyaux d'hydrogène ayant un déplacement chimique supérieur à $\delta = 0{,}000$ soient moins blindés que les protons du TMS, en pratique, les termes « blindage » et « déblindage » sont utilisés pour exprimer qu'un noyau absorbe respectivement à un δ inférieur ou à un δ supérieur à celui d'un autre noyau. Par exemple, on dira que les protons du groupe méthyle de CH_3O sont plus déblindés que ceux de CH_3—C— (voir fig. 5.5). Par définition, le déplacement vers les champs faibles est dans le sens des valeurs δ croissantes et celui vers les hauts champs dans le sens des valeurs δ décroissantes. La majorité des noyaux d'hydrogène ont leur signal de résonance entre $\delta = 0{,}5$ et $\delta = 12$.

Tableau 5.1 Exemples de valeurs de déplacement chimique pour des protons liés au carbone [a].

Protons	*Intervalle de déplacement chimique* δ
$Si(CH_3)_4$	0,000
CH_4	0,22
$CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	0,95–0,85
$-CH_2-$	1,35–1,20
$-\overset{|}{C}H-$	1,6–1,4
$CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X^b$	1,9–1,2
CH_3-X^b	5,0–2,8

[a] Une table plus complète est donnée en annexe.
[b] X= F, Cl, Br, I, OH, OR, OAr, N.

Si un groupe méthyle est lié à un atome de carbone, son déplacement est dans l'intervalle $\delta = 0{,}95 - 0{,}85$, la valeur exacte dépendant de nombreux autres facteurs structuraux. Si ce groupe méthyle est lié à un oxygène, ce dernier plus électronégatif éloigne les électrons des hydrogènes et déplace l'absorption dans l'intervalle $\delta = 3{,}8$-$3{,}5$. Le tableau 5.1 montre quelques exemples de valeurs de déplacements chimiques pour des protons liés à un atome de carbone, mais d'environnements chimiques différents.

EXERCICE 5.2

Prévoir la valeur de δ pour des protons d'une structure de type —O—CH_2—O— et expliquer pourquoi.

Le déplacement chimique du proton de l'hydroxyle des alcools se situe généralement dans la région $\delta = 5{,}0 - 0{,}5$. Sa valeur dépend fortement de la concentration, en raison de l'existence de liaisons hydrogène et le signal se déplace vers les valeurs plus faibles de δ par dilution. Les protons liés à l'azote et au soufre peuvent également former des ponts hydrogène et leur déplacement chimique est fonction de la concentration mais de manière moins marquée que dans le cas du groupe hydroxyle. Quelques exemples de déplacements chimiques de protons liés à d'autres atomes que le carbone sont indiqués dans le tableau 5.2.

Le spectre de RMN du diméthyl-2,2 propanol illustre l'influence de la structure sur la fréquence de résonance (figure 5.6). Le signal des protons des groupes méthyles (—CH_3) apparaît à $\delta = 0{,}92$, celui des protons du groupe méthylène (—CH_2—) qui est lié à l'atome d'oxygène plus électronégatif, apparaît à champ plus bas, à $\delta = 3{,}20$. La fréquence de résonance du proton du groupe hydroxyle (—O—H) dépend de la concentration et, dans le cas illustré, elle est observée à $\delta = 4{,}20$ ppm.

Tableau 5.2 Exemples de valeurs de déplacements chimiques pour des protons liés à l'oxygène, à l'azote et au soufre.

Proton	*Intervalle de déplacement chimique δ*
Alcools aliphatiques	
–O–H	0,5 (monomères, dilution infinie[a] 5,0–0,5 (associés, dépend de la concentration)
Amines aliphatiques	
–N(H)–H	1,6–0,6 dilution infinie[a]
–N(H)–H	0,5–0,3 dilution infinie[a]
Thiols aliphatiques	
–S–H	1,7–1,3 dilution infinie[a]

a Le terme "*dilution infinie*" se rapporte a une solution, en général dans un solvant inerte, dont la concentration est voisine de zéro. Le type de spectre décrit ici ne peut être obtenu avec des solides mais seulement avec des liquides, des gaz ou des solutions.

Dans le cas de pics aussi fins que ceux représentés sur la figure 5.6, la mesure graphique précise de l'aire limitée par les signaux est très délicate. Pour cette raison, un dispositif appelé *intégrateur* est généralement adjoint à l'enregistreur. Ce dispositif permet, une fois le spectre enregistré, de mesurer l'aire des signaux (c'est-à-dire l'intégrale de la fonction que représentent ces signaux). Cette mesure se traduit par une série de paliers que l'on peut voir sur les spectres (figures 5.6 et 5.7 par exemple). La hauteur totale de chaque palier est proportionnelle à l'aire du pic correspondant. Ainsi sur la figure 5.6 les paliers dans le sens de gauche à droite ont des hauteurs dans les rapports 1 : 2 : 9 correspondant aux nombres relatifs de protons de chacun des signaux. Ces surfaces nous renseignent ainsi sur le nombre de protons équivalents qui fournissent chacun des pics.

Figure 5.6

Spectre de RMN du diméthyl-2,2 propanol.

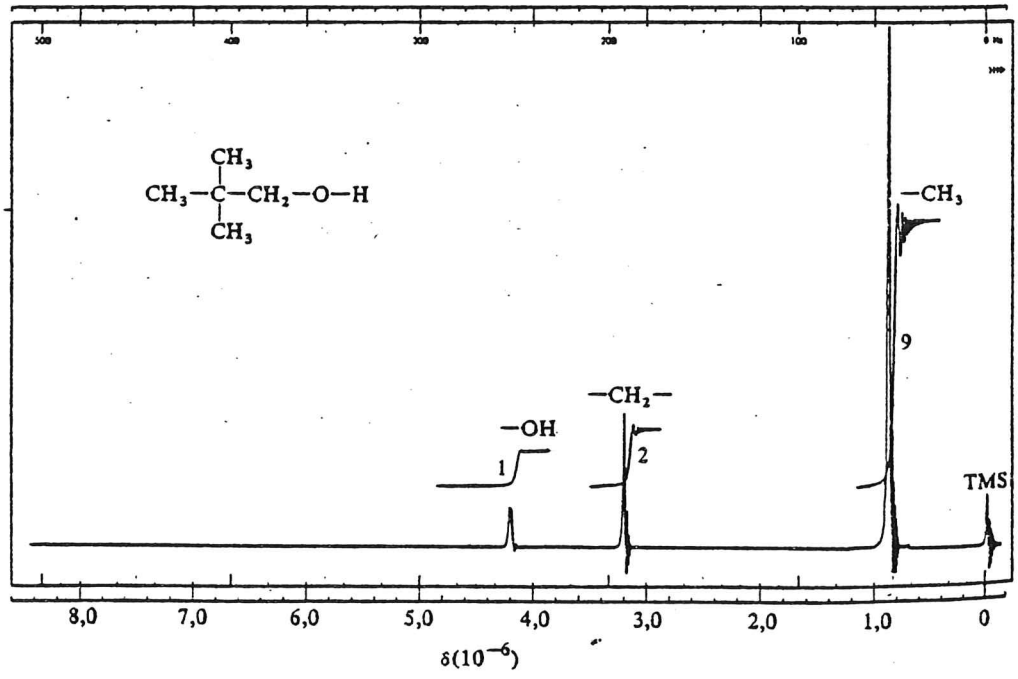
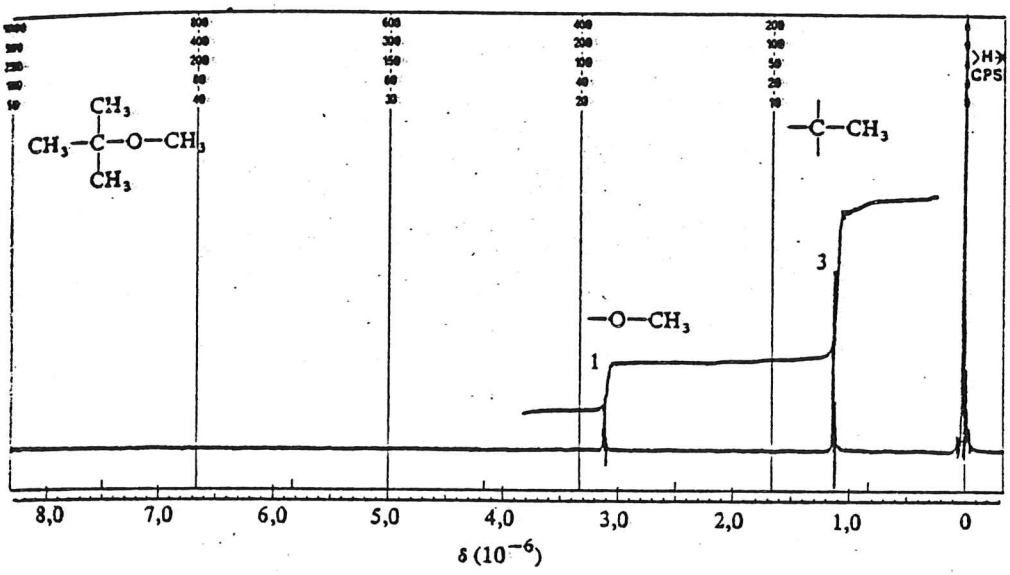


Figure 5.7
Spectre de RMN de l'oxyde de méthyle et *tert*-butyle.



La figure 5.7 montre le spectre d'un isomère du diméthyl-2,2 propanol, l'oxyde de méthyle et de *tert*-butyle. Contrairement à ce qui apparaît sur la figure 5.6, on ne voit ici que deux types de protons équivalents, les intégrations des deux signaux étant dans le rapport 1 : 3. Les protons du groupe méthyle lié à l'oxygène et ceux du groupe *tert*-butyle fournissent respectivement les pics à $\delta = 3{,}12$ et 1,12. Les figures 5.6 et 5.7 illustrent ainsi clairement la manière dont un spectre de RMN permet d'élucider la structure du composé étudié, grâce à la fois aux valeurs numériques des déplacements chimiques et des aires des signaux.

5.5 Le couplage spin-spin

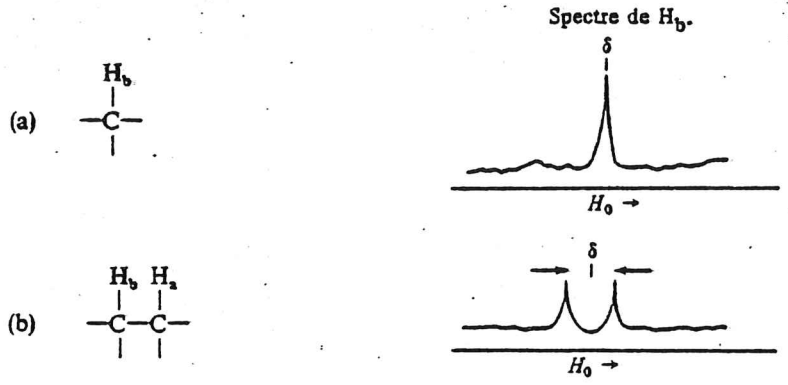
Lorsque les moments magnétiques des protons tendent à « s'aligner » avec le champ magnétique extérieur, il peut se produire entre eux une interaction appelée *couplage spin-spin*. L'effet du spin d'un noyau (H_a) se transmet aux noyaux voisins chimiquement différents (H_b), en général par l'intermédiaire des électrons de liaison. Il en résulte que ces noyaux voisins (H_b) subissent l'action d'un champ local effectif différent de ce qu'il serait en l'absence de H_a. En fait, l'influence de H_a sur la valeur du champ magnétique local au niveau de H_b dépend de l'orientation du moment magnétique de H_a par rapport au champ magnétique extérieur appliqué. L'un des effets de ce couplage spin-spin est de compliquer le spectre et de rendre son interprétation bien moins aisée. Cependant, ce phénomène n'a pas que des inconvénients, car il fournit des informations très précieuses sur le nombre et le type des protons liés aux atomes de carbone adjacents à celui portant le proton étudié.

Considérons un proton H_b isolé sur un carbone et qui subira la résonance pour une certaine valeur du champ appliqué, montrant ainsi un signal à une valeur donnée δ (figure 5.8a). Examinons maintenant ce qui va se produire lorsqu'un autre proton (H_a) est introduit en position vicinale (figure 5.8b). H_b va être alors soumis non seulement au champ appliqué mais aussi au champ produit

par H_a. Le moment du noyau H_a pouvant être soit parallèle (↑) soit antiparallèle (↓) au champ appliqué, le très faible champ produit par H_a pourra soit augmenter, soit diminuer le champ réel subi par H_b. Afin de maintenir la résonance il faudra alors soit réduire, soit augmenter le champ appliqué d'une quantité correspondante en vue de compenser l'effet de H_a. Le signal fourni par H_b en présence de H_a apparaîtra ainsi comme un doublet.

Figure 5.8

Couplage spin-spin de H_b : (a) en l'absence de proton voisin et (b) avec un proton en position vicinale.



Comme on l'a vu plus haut, la différence d'énergie entre les états parallèle et antiparallèle étant extrêmement faible, les populations de ces deux états seront pratiquement égales (p. 99) et par suite les deux composants du doublet auront des intensités égales.

Ces notions étant quelque peu complexes, nous pouvons compléter l'explication précédente comme suit : pour un certain champ appliqué, le proton isolé H_b montre un singulet de surface 1,00 à une valeur δ (figure 5.8a). Lorsque les protons H_a sont présents ils peuvent avoir deux orientations également probables, de sorte qu'une moitié de la population de H_a produira un champ qui s'ajoutera à H_0 (représenté par la petite flèche à gauche de la figure 5.8b). Pour obtenir le même champ local au niveau de H_b, le champ appliqué devra être réduit de cette quantité, de sorte que nous verrons un pic déplacé vers les bas champs par rapport à la valeur précédente et dont la surface sera la moitié de la surface originale. L'autre moitié de la population H_a produira un champ magnétique opposé à H_0 (figuré par la petite flèche à droite) ; il sera alors nécessaire d'augmenter H_0 pour compenser cet effet des moments des protons H_a. Le signal original de H_b se trouvera ainsi dédoublé, par le proton vicinal H_a, passant d'un singulet de surface 1 à un doublet symétrique dont chaque pic de surface 0,5 est situé à égale distance de part et d'autre de la valeur initiale δ.

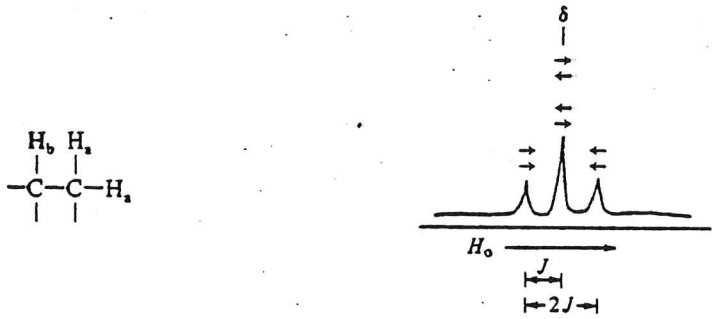
La distance entre les deux composants du doublet de H_b est indépendante de l'intensité du champ magnétique appliqué (contrairement au déplacement chimique en Hz, lequel doit être converti en unités δ (équation 5) pour être indépendant du champ). Cette distance ne dépend que de la distance entre H_a et H_b et de l'environnement. Elle est appelée *constante de couplage,* désignée de coutume par J, et exprimée en hertz (Hz). La constante de couplage est nulle si H_a et H_b sont séparés par plus de trois liaisons, sauf dans des cas spéciaux. Dans les cas choisis pour illustrer ce paragraphe, la valeur de J est d'environ 5 Hz. Nous montrerons, dans les chapitres qui suivent, quels renseignements fournissent les valeurs de la constante de couplage.

Considérons maintenant le cas plus complexe où le proton étudié H_b possède deux protons chimiquement équivalents (H_a) en position vicinale (ces

derniers étant chimiquement différents de H_b). Ces deux protons H_a peuvent présenter quatre combinaisons de spins qui influenceront H_b : (1) les deux spins sont parallèles à H_0 (↑↑) ; (2) le premier spin est parallèle, l'autre antiparallèle (↑↓) ; (3) le premier spin est antiparallèle, l'autre parallèle (↓↑) ; (4) les deux spins sont antiparallèles (↓↓) (voir figure 5.9). Les deux noyaux H_a peuvent augmenter le champ appliqué H_0, celui-ci devra en conséquence être réduit. De la même manière les deux noyaux H_a peuvent s'opposer au champ appliqué H_0 qui devra alors être augmenté. En troisième lieu, l'un des spins de H_a peut avoir un effet s'opposant à H_0, l'autre un effet augmentant H_0. Il existe deux combinaisons de spins produisant cette action, ce sont les dispositions (2) et (3). Dans ces deux cas, les deux protons H_a ne produisent aucun effet au niveau de H_b et le champ de résonance H_0 sera donc le même que si les noyaux H_a n'étaient pas présents. Le signal du proton H_b apparaît ainsi comme un triplet dont le pic central est deux fois plus intense que les satellites latéraux (puisque les combinaisons de spin correspondantes sont deux fois plus probables). Les surfaces des composants du triplet seront donc dans le rapport 1 : 2 : 1. La constante de couplage J correspond au changement d'orientation de l'un des spins. Elle apparaît sur le spectre comme la distance entre deux pics adjacents de ce triplet.

Figure 5.9

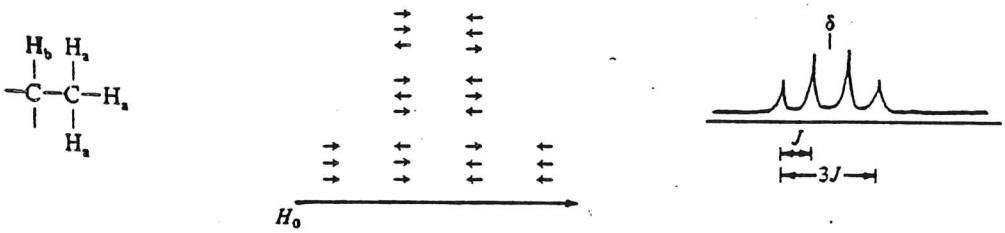
Couplage spin-spin de H_b avec deux protons H_a vicinaux.



Supposons maintenant qu'il y ait trois protons équivalents H_a vicinaux par rapport à H_b. Quelle sera la structure observée pour le signal de H_b ? Il existe huit combinaisons de spins possibles pour les trois protons H_a, représentées par les symboles suivants : ↑↑↑, ↑↑↓, ↑↓↑, ↓↑↑, ↑↓↓, ↓↑↓, ↓↓↑, ↓↓↓. Ces huit états entraîneront l'apparition de quatre pics pour H_b, le rapport des aires étant 1 : 3 : 3 : 1 (figure 5.10).

Figure 5.10

Couplage spin-spin de H_b avec trois protons H_a vicinaux.



EXERCICE 5.3

Expliquer pourquoi les surfaces des pics du quadruplet de H_b sont dans le rapport 1 : 3 : 3 : 1 lorsqu'il y a trois protons vicinaux équivalents H_a couplés avec H_b.

EXERCICE 5.4

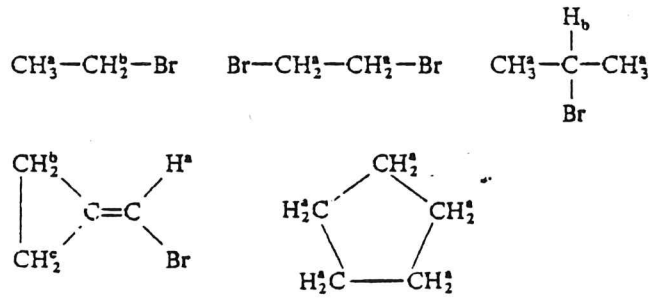
Quel sera l'aspect du signal de H_b dans le cas où il existe quatre protons H_a équivalents couplés avec lui. Combien le multiplet présentera-t-il de pics et quelles seront leurs surfaces relatives ?

Une règle générale se déduit des exemples précédents : *si un proton* H_b *possède* n *protons équivalents* H_a *sur des carbones adjacents (protons en position vicinale) son signal présentera* (n + 1) *pics.* Cette valeur (n + 1) est appelée la *multiplicité.* Cette loi déterminant la multiplicité n'est valable que si la différence de déplacement chimique entre les protons couplés est très grande par rapport à la constante de couplage. Si la valeur du déplacement chimique approche de celle de la constante de couplage, cet aspect du signal se transforme en un autre beaucoup plus complexe.

Nous avons utilisé jusqu'alors l'expression *protons équivalents* sans toutefois la définir réellement. Deux protons sont dits équivalents *s'ils sont vus par le spectromètre de RMN* comme présentant des environnements identiques. De ce point de vue les protons du méthane sont certainement tous équivalents puisqu'ils ont un environnement intramoléculaire identique et que, par suite de l'agitation des molécules, les environnements intermoléculaires s'égalisent en moyenne. Pour savoir si des protons sont équivalents, il suffira de savoir s'ils présentent *en moyenne* le même environnement, compte tenu de rotations internes ou externes à la molécule.

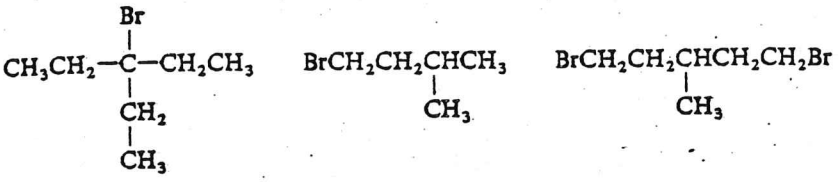
Les protons de l'éthane sont équivalents entre eux bien que différents de ceux du méthane. Dans le propane, il y a deux catégories de protons non équivalents : les deux protons portés par le carbone secondaire qui sont équivalents entre eux et les six protons des groupes méthyles également équivalents entre eux. En considérant un modèle moléculaire du propane, on pourrait croire que deux protons d'un groupe méthyle ont un environnement différent de celui du troisième, puisque, par exemple, deux d'entre eux sont en conformation gauche par rapport à l'autre méthyle, le troisième étant trans. Ceci est exact à un instant donné, cependant le spectromètre de RMN opère à une certaine fréquence et met un temps fini pour faire la mesure. Par suite de la rotation, les protons des groupes méthyles perdent leur individualité et deviennent équivalents. En effet, la fréquence de cette rotation étant très élevée par rapport à la fréquence de mesure, le spectromètre de RMN ne pourra « voir » de façon séparée les sites occupés par les protons : il ne « verra » que leur moyenne. Il en résulte que le propane possède six protons équivalents pour ses deux groupes méthyles. Les signaux provenant de protons équivalents apparaissent à la même valeur et de ce fait leur couplage mutuel ne se manifeste pas sur le spectre. Ainsi, l'éthane qui possède six protons équivalents montre un singulet unique.

Il est important de pouvoir déterminer quels protons sont équivalents puisque, comme on vient de le voir, de tels protons présentent le même déplacement chimique et que leur signal n'est pas dédoublé par couplage mutuel. Dans les exemples suivants, les protons sont groupés par catégories désignées par les lettres a, b, c,... etc. Ceux marqués par la même lettre sont équivalents entre eux:



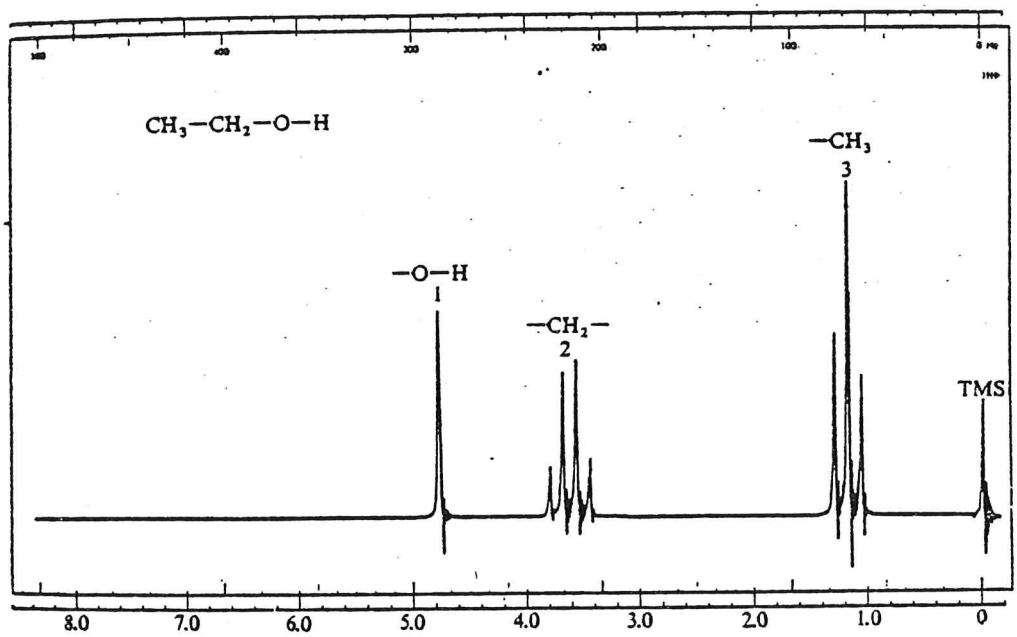
EXERCICE 5.5

Désigner dans les exemples suivants les ensembles équivalents de protons par les lettres a, b, c,...



Ces notions, bien que résumées et succinctes, sur les principes du couplage spin-spin, vont nous permettre maintenant d'expliciter le spectre de RMN d'un exemple concret, l'alcool éthylique. et qui est reproduit sur la figure 5.11.

Figure 5.11
Spectre de RMN de l'éthanol



En parcourant ce spectre de la droite vers la gauche, on rencontre d'abord le pic du TMS à $\delta = 0{,}00$ puis un triplet à $\delta = 1{,}20$ de surface totale relative égale à 3, provenant des protons du groupe méthyle. Le quadruplet de surface 2 à $\delta = 3{,}63$ provient des protons du groupe méthylène et le singulet de surface 1 à $\delta = 4{,}80$ du proton du groupe hydroxyle. Si nous considérons en premier le signal du groupe méthyle nous savons que les trois protons de ce groupe sont équivalents et que par suite leur couplage mutuel n'apparaîtra pas. Par contre, ils possèdent deux protons vicinaux (ceux du groupe méthylène), la multiplicité du signal méthyle sera donc $2 + 1 = 3$. Ce signal se présente effectivement sous forme de triplet. De la même manière nous voyons que le couplage mutuel des protons du groupe méthylène ne se manifeste pas, seul apparaîtra leur couplage avec les trois protons du groupe méthyle. La multiplicité du signal méthylène est donc de $3 + 1 = 4$, ce sera un quadruplet. Notons que le couplage est réciproque : si H_a est couplé à H_b, H_b est couplé de la même manière à H_a. Les constantes de couplage J_{ab} et J_{ba} sont ainsi toujours égales. Il en résulte que la séparation entre les composants du triplet et entre ceux du quadruplet est la même. Dans le cas présent elle vaut 7,5 Hz.

On pourrait s'attendre à ce que le proton de —OH se couple avec les protons de —CH_2— et inversement. Ordinairement, un tel couplage n'est pas observé parce que le proton lié à l'oxygène est *échangé très rapidement,* en passant d'une molécule à une autre. Il ne se maintient pas dans le même environnement suffisamment longtemps pour que son couplage avec les protons du groupe méthylène puisse se manifester, et son signal est par suite un singulet. Les protons du groupe méthylène fournissent un quadruplet dû au seul couplage avec CH_3—.

Nous remarquons de plus sur le spectre examiné que les multiplets sont moins symétriques que sur les figures 5.8-5.10. Des multiplets symétriques sont en fait des cas limites obtenus lorsque le déplacement chimique est très grand par rapport à *J*. Si les différences de déplacement chimique entre les protons couplés sont de valeur moyenne, les multiplets deviennent asymétriques ; dans chaque signal ils vont en croissant lorsqu'on se déplace vers l'autre, comme cela apparaît sur la figure 5.11. On peut en effet voir que le pic de droite est plus grand que celui de gauche dans le quadruplet et que corrélativement l'inverse se produit pour le triplet. Dans des spectres complexes il est quelquefois difficile de déterminer quels signaux correspondent à des protons couplés ; aussi, dans l'interprétation de tels spectres, il est fort utile de se souvenir que si l'ensemble de deux signaux correspond à des protons couplés, les constantes de couplage doivent être les mêmes dans chaque signal et que l'on observe généralement un aspect croissant des pics, comme le montre la figure 5.11.

Un spectre de RMN peut être extrêmement utile pour l'identification d'un composé inconnu. Nous avons vu plus haut sur les figures 5.6 et 5.7 comment on peut identifier aisément deux isomères de formule $C_5H_{12}O$. Le spectre de RMN de l'oxyde de méthyle ne montre qu'un seul pic à $\delta = 3{,}47$, ses six protons étant équivalente, alors que l'autre isomère de formule C_2H_6O, c'est-à-dire l'éthanol, fournit le spectre de la figure 5.11.

La méthode la plus sûre pour différencier entre elles des molécules simples consiste en général à enregistrer leur spectre de RMN. Nous allons illustrer et approfondir ceci en considérant les deux isomères de formule C_3H_7Cl. Les spectres de RMN nous permettront-ils d'attribuer à chaque isomère l'une des deux structures possibles ? Ces deux spectres sont donnés dans les figures 5.12 et 5.13. Manifestement ils sont très différents et nous allons pouvoir aisément décider quelle structure représente chacun d'eux.

Figure 5.12

Spectre de RMN de l'un des chloropropanes

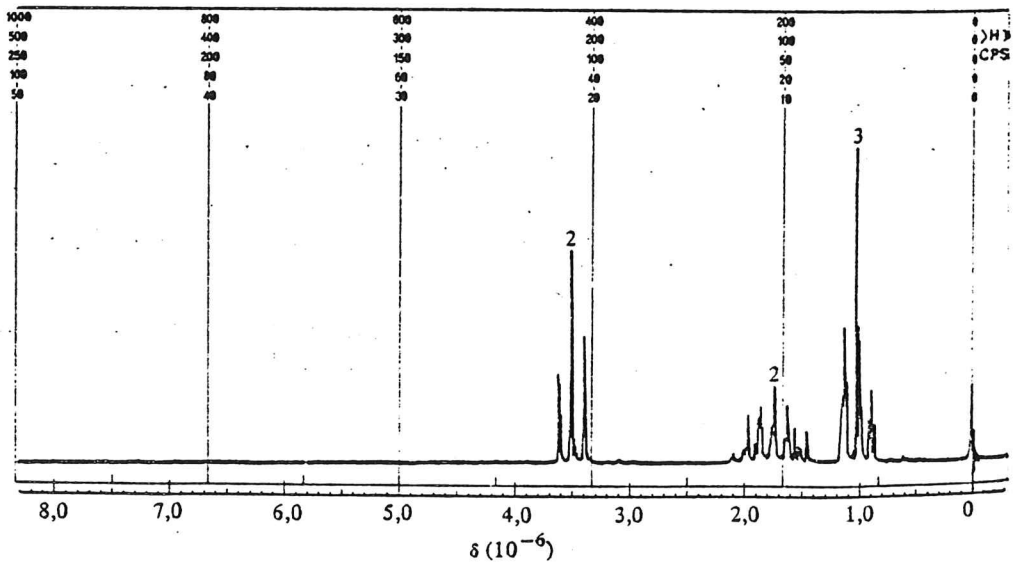
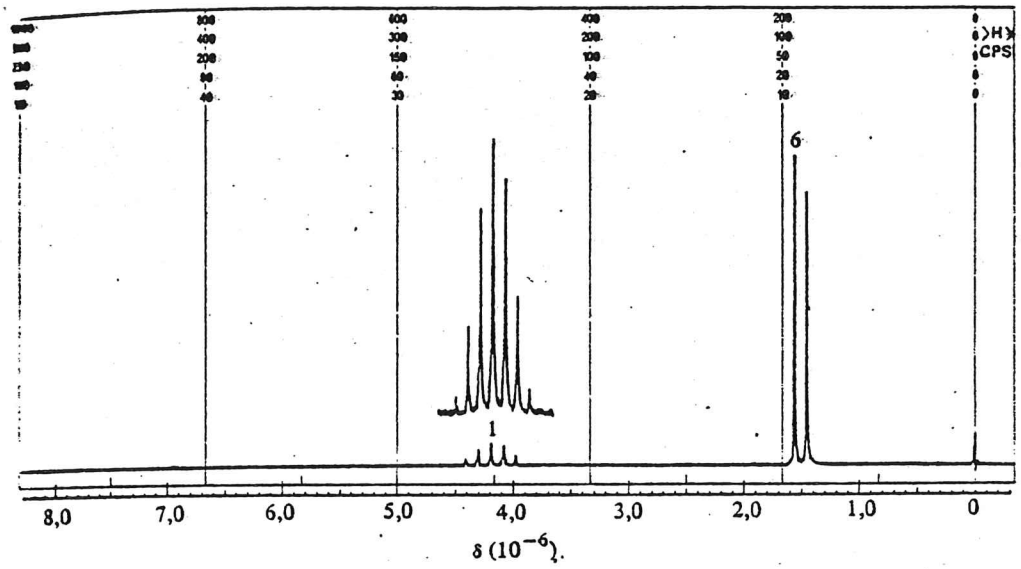
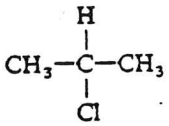


Figure 5.13
Spectre de RMN de l'autre chloropropane.



Commençons par le chloro-2 propane et essayons de prévoir quel sera son spectre. La formule développée :



nous montre que les six hydrogènes des groupes méthyles sont équivalents et différents de l'hydrogène lié au carbone-2. Le spectre comportera donc deux signaux : celui des protons des groupes méthyles, de surface 6, à environ $\delta = 1{,}5$ (voir tableau 5.1) et celui du proton sur C-2 de surface 1, à environ $\delta = 4{,}0$. Les protons des groupes méthyles ne possèdent qu'un proton vicinal, leur signal aura donc une multiplicité de $1 + 1 = 2$, alors que le proton sur C-2 avec six protons vicinaux montrera une multiplicité de $6 + 1 = 7$. En examinant les deux spectres, nous voyons que celui de la figure 5.13 correspond très bien à cette prévision, contrairement à celui de la figure 5.12.

Essayons de même de prévoir le spectre du chloro-1 propane:

$$CH_3CH_2CH_2Cl$$

Il y a ici trois groupes de protons différents. Ceux liés à C-1 donneront naissance à un signal de surface 2 et de multiplicité $2 + 1 = 3$, à environ $\delta = 3{,}5$ (tableau 5.1) ; ceux portés par C-2 donneront un signal de surface 2 et de multiplicité $(3 + 2) + 1 = 6$, à environ $\delta = 1{,}5$. Cette dernière multiplicité suppose que les constantes de couplage entre les protons portés par C-1 et C-2 et C-2 et C-3 soient les mêmes. Bien que ceci ne soit pas rigoureusement exact, c'est néanmoins une approximation satisfaisante. Finalement on attendra pour les protons du groupe méthyle un signal de surface 3 et de multiplicité $2 + 1 = 3$ à environ $\delta = 0{,}9$. Revenant aux figures 5.12 et 5.13 nous voyons que le spectre 5.12, contrairement à celui de la figure 5.13, correspond à ces prévisions théoriques. Nous pouvons donc assigner sans équivoque les structures des deux isomères à l'aide de leurs spectres de RMN.

En résumé, le spectre de RMN d'un composé nous fournit trois genres d'informations. Le *déplacement chimique* d'un multiplet nous renseigne sur l'environnement du proton correspondant, la *surface des signaux* nous renseigne sur le

nombre de protons mis en jeu et enfin la *multiplicité* nous indique avec combien de protons voisins est couplé le proton considéré. Dans le cas de molécules simples ces informations sont souvent suffisantes pour élucider la totalité de la structure. Dans le cas de molécules complexes il peut souvent arriver que plusieurs multiplets se chevauchent et ne puissent ainsi être résolus. Toutefois en pratique, un certain nombre d'éléments de structure peuvent être identifiés et une grande part de la structure totale peut être déduite du spectre de RMN.

Ce chapitre n'est qu'une introduction à l'étude de la RMN ; des renseignements bien plus nombreux se rapportant aux applications de la RMN à des problèmes chimiques seront donnés dans les prochains chapitres.